Über die Verteilung der Schwermetallchloride zwischen Äthyläther und Salzsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Von

Walther Zehlke

aus Wiesbaden (Rheinprovinz).

Tag der Promotion: 24. Juni 1914.

240

Referenten:

Professor Dr. **Beckmann,**
Professor Dr. **Nernst.**

VERLAG H. LONYS
BERLIN W. 57, BÜLOWSTRASSE 84

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546508_0046

I. Allgemeiner Teil.

Das Verteilungsgesetz in seiner allgemeinsten Form lautet etwa: „Bei bestimmter Temperatur besteht für jede Molekelart eines Stoffes ein bestimmtes Verteilungsverhältnis zwischen 2 Phasen eines Systems. Dieses Verteilungsverhältnis ist unabhängig von der Gegenwart anderer Molekeln, und es bleibt das gleiche, wenn letztere sich mit jenen in Umsetzung befinden oder nicht."

In der Praxis des Laboratoriums findet das Verteilungsgesetz Anwendung bei den verschiedenen Methoden des Isolierens eines Körpers mittels Ausschüttelns seiner Lösung mit einem nicht mischbaren Lösungsmittel. Für Trennungen von Halogenverbindungen der Metalle findet besonders der Aethyläther Anwendung. Außer ihm kommen noch Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw. für die in Aether leicht löslichen Metallchloride (nach Mylius und Hüttner) in Betracht. Auf die Löslichkeit des Eisenchlorids in Aether gründete 1892 Rothe seine: „Trennung des Eisens von anderen Elementen nach einem neuen Verfahren".[1]) Seine für obiges Thema wichtigen Beobachtungen sind folgende:

I. Trägt man in durch kaltes Wasser kühl gehaltenen Aether von 0,720 spezifischem Gewicht sublimiertes Eisenchlorid in kleinen Portionen ein, so löst es sich mit grüner Farbe in ihm auf. Eine solche Lösung zersetzt sich am Licht, und die Zersetzung geht unter Sonnenbestrahlung sehr schnell vor sich.

II. Aus wässrigen Lösungen, ohne freien Chlorwasserstoff, wurden geringe Mengen Fe_2Cl_6 beim Schütteln mit Aether nicht

---

[1]) Mitteilungen aus den Königlichen Technischen Versuchsanstalten zu Berlin. 1892. Heft III. Pag. 132 u. ff.

ausgezogen, konzentriertere Lösungen hingegen gaben einen Teil des Eisenchlorids ab.

Hierbei wurde das im Wasser zurückbleibende Eisenchlorid basisch, da ein Teil der Salzsäure vom Aether aufgenommen worden war.

III. Einer Lösung mit 60 % Fe_2Cl_6, welche die Zusammensetzung des krystallinen $Fe_2Cl_6 + 12\ H_2O$ hatte, wurde bis auf geringe Mengen alles Chlorid vom Aether entzogen und in diesem klar gelöst.

IV. Lösungen von mehr als 60 % Fe_2Cl_6 werden unter Abscheidung flockiger basischer Chloride vom Aether vollständig aufgenommen.

Der Uebergang von Fe_2Cl_6 in Aether aus wässrigen Lösungen wurde noch gesteigert durch wasserentziehende Mittel, z. B. Schwefelsäure. Dieser Vorgang ist jedoch beschränkt, da ein Teil des Chlorids in Sulfat umgesetzt, und die freigewordene Salzsäure vom Aether aufgenommen wird.

Da Salzsäure auch wasserentziehend wirkt, so kann man durch allmähliches vorsichtiges Zusetzen von Salzsäure fast alles Fe_2Cl_6 in das Aethervolumen überführen.

Um festzustellen, welche Konzentration von Salzsäure in wässriger Lösung für die Extraktion durch Aether am günstigsten ist, stellte sich Rothe verschiedene Gemische von Aether mit dem spezifischen Gewicht 0,720 und Salzsäure von verschiedenem spezifischen Gewicht her. Seine Beobachtungen über das Verhalten des Aethers beim Mischen, stellte er in folgender Tabelle zusammen:

Temperatur der HCl und des Aethers vor der Mischung = 20° C.
Die Zahlen beziehen sich auf Misch. von je 100 Vol. Säure und Aether.

Nummer der Mischung	Spez. Gew. der HCl bei 19°	Temp.-Steigrg. infolge des Mischens	Salzs. Vol. n. d. Schütt. u. Wderk. a. 20° C	Volum. d. Aethers	Kontraktion des Gesamt-Volumens	HCl in 1 ccm d. Aethervol.
1	1,087	3°	120	79	1	0,2
2	1,099	4,5°	130	68	2	0,3
3	1,111	6,5°	140	57	3	0,4
4	1,124	9°	150	44	6	0,7
5	1,158	27°	186	4	10	nicht ermittelt.

Zu 50 ccm der verschiedenen Mischungen brachte er nun je 0,1 ccm Fe_2Cl_6-Lösung hinzu, bei einem Gehalt von 200 mg pro ccm der Eisenchloridlösung. Bei Mischung Nr. 2 ging fast alles Fe_2Cl_6 in den Aether, während bei Nr. 3 etwas mehr Chlorid im salzsauren Volumen blieb. Der Gehalt an Eisen in der Salzsäure stieg dann mit Nr. 1 und 4, um bei Nr. 5 das Maximum zu erreichen. Das Resultat wurde nicht wesentlich geändert, wenn das Aethervolumen bei Versuch 1—5 gleich gemacht oder verdoppelt wurde.

Wurde den fünf Gemischen eine größere Menge Eisenchlorid zugesetzt, so behielt die schwächste Chlorwasserstoffsäure (Nr. 1) das meiste Chlorid zurück, während die stärkste (Nr. 5) nur wenig behielt.

Die spezifischen Gewichte aller Säuren waren nach dem Schütteln erheblich geringer geworden, und die Säure, deren spezifisches Gewicht 1,1 am nächsten stand, hatte am meisten an den Aether abgegeben. Es geht also stets ein Teil Chlorwasserstoffsäure in den Aether. Ferner zeigen die Versuche, daß, auch wenn stark eisenchloridhaltiger Aether zugegen, Chlorwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 die wenigste Eisenchloridmenge zurückbehält. „Ein Ueberschuß an Chlorwasserstoffsäure ist also der vollständigen Entziehung von Eisenchlorid in gleichem Maße hinderlich als Säuremangel“ (Rothe). Eisenchloridlösung mit schwächerer Salzsäure gibt bei mehrmaligem Schütteln das Chlorid leichter an Aether ab als Lösungen mit starker Salzsäure; durch einmaliges Schütteln aber, selbst unter den günstigsten Bedingungen, war eine vollständige Extraktion des Fe_2Cl_6 nicht zu erreichen, selbst wenn nur wenige Milligramm des Chlorids zugegen waren.

Bei Austritt von größeren Mengen Fe_2Cl_6 und einem Teil der Salzsäure aus dem HCl-Volumen war das Aethervolumen, trotzdem ein großer Teil Aether in die Chlorwasserstoffsäure übergegangen war, bedeutend größer geworden, während das ätherhaltige Chlorwasserstoffvolumen sich bedeutend verringert hatte.

Endlich zeigten Rothes Versuche, daß alle Eisenoxydsalze bei mehrmaligem Schütteln mit Aether aus Lösungen von gewissen

Konzentrationen von Salzsäure alles Eisen in Form von Eisenchlorid abgegeben hatten; Eisenoxydulsalze wurden durch Aether aus ihren Lösungen nicht extrahiert. Suspendierte Stoffe wie SiO_2, Kohlenstoff, Filterfasern usw. störten eine Trennung von ätherischer und salzsaurer Lösung.

Rothe kündigte am Schlusse seiner Arbeit die Ausdehnung der Versuche auch auf andere Metalle an, doch ist über dieselben nichts bekannt geworden.

Kurze, meist nur qualitative Angaben über das Verhalten einzelner Metalle wurden 1893 veröffentlicht.[2]) F. Mylius und C. Hüttner dehnten dann die Untersuchungen über etwa 20 Metalle aus, aber nur, um zu prüfen, ob das von Rothe benutzte Prinzip außer für Eisen auch für andere Metalle analytisch anwendbar sei.[3])

Ihre Versuche sind alle folgendermaßen angeordnet: sie vermischten die 1 g des Metalles entsprechende Chloridmenge mit H_2O oder verschiedenen Salzsäuren bis auf 100 ccm und schüttelten mit 100 ccm Aether. Dabei ließen sie, als für ihre Zwecke weniger wichtig, außer Acht, ob Lösungen oder Suspensionen vorlagen. Sie arbeiteten mit Konzentrationen von 1-5-10-15-20 % HCl; die Temperatur des Aethyläthers betrug 18° C. Der Metallgehalt der einzelnen Schichten wurde prozentisch auf das angewandte Gesamtmetall bezogen.

Die Resultate ihrer Versuche stellten sie in der folgenden Tabelle zusammen. In ihr drücken die Zahlen also prozentisch den Metallanteil aus, der aus den 1%igen HCl-Lösungen durch einmaliges Schütteln in das Aethervolumen übergegangen war.

---

[2]) Wedding, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes.

[3]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. 1911. Heft 9, Pag. 1315 u. f.

Prozent Metallteile in der ätherischen Schicht.

Metall	als Chlorid	Wasser	Salzsäure, Prozent an HCl 1	5	10	15	20
Eisen	$FeCl_3$	—	Spur	0,1	8	92	99
		mit 0,18% HCl					
Gold	$AuCl_3$	40,3	84	98	98	—	95
Antimon	$SbCl_5$	—	Spur	25	6	22	81
Arsen	$AsCl_3$	—	0,2	0,7	7	37	68
Tellur	$TeCl_4$	—	Spur	0,2	3	12	34
Zinn	$SnCl_4$	—	0,8	10	23	28	17
Antimon	$SbCl_3$	—	0,3	8	22	13	6
Quecksilber	$HgCl_2$	69,4	13	—	0,4	—	0,2
Kupfer	$CuCl_2$	—	Spur	—	0,05	—	0,05
Zink	$ZnCl_2$	—	Spur	—	0,03	—	0,2
Nickel	$NiCl_2$	—	Spur	—	Spur	—	Spur
Platin	$PtCl_4$	Spur	Spur	—	Spur	—	Spur
Iridium	$IrCl_4$	Spur	Spur	—	0,02	—	5
Palladium	$PdCl_2$	0,02	Spur	—	Spur	—	—
Blei	$PbCl_2$	—	—	—	—	—	—
Silber	AgCl	—	—	—	—	—	—

Sie fanden:

1. Silber- und Bleichlorid weder aus wässriger, noch salzsaurer Lösung aufgenommen.

2. **Die Chloride von Cu, Ni, Pt und Pd nur spurenweise.**

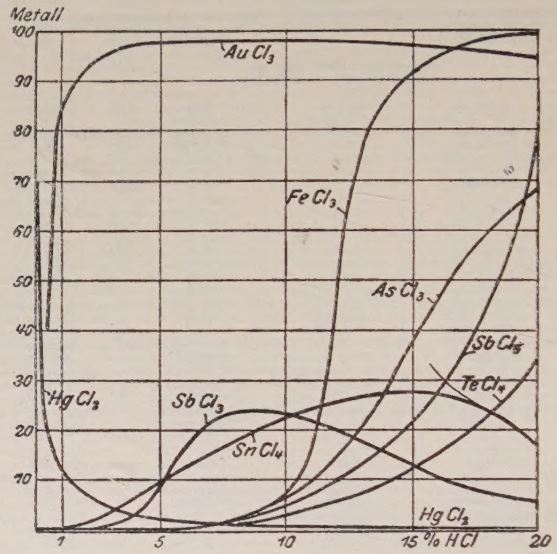
3. Die Chloride von Fe, As, Sb, Sn, Te aus wässrigen Lösungen kaum merklich, aus HCl-Lösungen reichlich, wobei die Aufnahme von der Konzentration der Salzsäure abhängig war.

4. Goldchlorid wurde als $HAuCl_4$ bis zu über 90% extrahiert, wenn 2% oder mehr freie Salzsäure zugegen war; aus wässriger Lösung wurde weniger Gold aufgenommen.

5. Quecksilberchlorid wurde nur aus wässriger Lösung aufgenommen (bis zu 69%).

Die von den Verfassern angegebene Kurvenzeichnung, welche die in Aether leicht löslichen Metalle Gold, Zinn, Antimon, Arsen,

Eisen, Tellur und das nur aus wässriger Lösung extrahierbare Quecksilber enthält, sei hier wiedergegeben:



Ueber das Verhalten wasserfreier Metallchloride zu Aether fanden die Verfasser, daß das neutrale $HgCl_2$ aus wässriger Lösung am meisten in den Aether übergeht, während salzsaure Lösungen nur Spuren abgeben. In den übrigen Fällen war die Aufnahme verschwindend klein, wohl infolge von starker Hydrolyse oder Hydratbildung. Die Hydrolyse führte bei Arsen-, Antimon- und Tellurchlorid zur Abscheidung sauerstoffhaltiger Reaktionsprodukte.

In einigen Fällen ist die Löslichkeit wasserfreier Metallchloride auf eine chemische Vereinigung beider Stoffe zurückführbar. Es sind Verbindungen $C_4H_{10}O$, $SnCl_4$ $2(C_4H_{10}O)$ und $SbCl_5$, $C_4H_{10}O$ bekannt, letzteres in krystallisiertem Zustande. Ueber den Einfluß der Chlorwasserstoffsäure wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Durch Zunahme der Salzsäurekonzentration wurde einmal die Hydrolyse zurückgedrängt und dadurch die Aufnahme des Chlorids durch Aether begünstigt; hierbei kann ein Anlagerung des Chlorids an Salzsäure stattfinden. Rothe nahm z. B. bei Eisen an, daß die

große Aufnahmefähigkeit zwischen 10% und 22% Chlorwasserstoff auf einer Bildung des in Aether leicht löslichen $HFeCl_4$ + Aq beruhe. Dasselbe bewiesen Mylius und Hüttner für Gold.

Durch das Ansteigen der Salzsäurekonzentration wurde aber auch in verschiedenen Fällen eine Abnahme der Aetherextraktion festgestellt. Auch diese beruhte auf der Bildung von sauren Verbindungen, die aber in diesen Fällen nicht in Aether löslich waren. Die Kurve von Antimontrichlorid zeigt ein Maximum der Aetheraufnahme bei 8% HCl; bei Verringerung der Konzentration wird die Aufnahmefähigkeit durch hydrolytische Abscheidung von Antimonoxyd geringer, bei Steigerung der Konzentration über 8% HCl entstehen saure, in Aether nicht oder schwer lösliche Verbindungen, die wiederum ein Abfallen der Kurve bewirken. Ein Gemisch von Arsensäure H_3AsO_4 und Chlorwasserstoffsäure mit Aether geschüttelt, gab nur verschwindend kleine Mengen As an Aether ab.

Beim Ausschütteln von Doppelchloriden von Gold und Alkali und Quecksilber und Alkali oder Kupfer, z. B. HCl_2 + $CuCl_2$ wurde eine Behinderung der Aetheraufnahme festgestellt. Die Behinderung der Aufnahme war jedoch für Goldchlorid als $HAuCl_4$ wesentlich stärker als für Quecksilberchlorid.

Zum Schluß stellen die Verfasser fest, daß das Aethertrennungsverfahren, welches von Rothe für die Eisen- und Stahlanalyse verwendet wurde, sich in noch höherem Maße für die quantitative Goldanalyse eignet.

Ueber den Verteilungssatz selbst ist eine Arbeit von Professor Dr. W. Herz erschienen,[4]) welche in einer Zusammenstellung die wichtigsten bis 1909 in der Literatur angegebenen Verteilungskoeffizienten zwischen zwei flüssigen Phasen enthält. Für die Verteilung von Schwermetallchloriden kommt nur eine Versuchsreihe von Hantzsch und Sebald in Betracht, welche in untenstehender Tabelle angegeben ist.

---

[4]) Der Verteilungssatz; Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart 1909. F. Enkes Verlag.

Quecksilberchlorid.

t	0°	10°	17,5°	25°
W	0,0056	0,0066	0,0090	0,0095 mg/50 ccm
Ae	0,01407	0,01415	0,02150	0,02076
W : A	0,391	0,467	0,149	0,429

Sie enthält die Verteilung von $HgCl_2$ zwischen Wasser (W) und Aethyläther (Ae) bei vier verschiedenen Temperaturen.

II. Experimenteller Teil.

Die Verteilung von Metallchloriden zwischen Aethyläther und verschiedenen Konzentrationen von Chlorwasserstoffsäure sind untersucht worden.

Der experimentelle Teil der Untersuchungen jedes Elements soll einzeln behandelt werden, und es sollen dann in einem dritten Kapitel zusammenfassend und vergleichend die theoretischen Ergebnisse und Beobachtungen zusammengestellt werden. Die Versuche wurden mit Lösungen wechselnder Konzentration angestellt und die Verteilungen in den beiden Phasen in mg des betreffenden Metalls pro Kubikzentimeter angegeben.

Zum Schütteln wurden Scheidetrichter angewandt, die mit einer Skala zum Ablesen der Volumeneinheiten versehen waren. Die Temperatur wurde durch Kühlen mit Wasser auf etwa 18° erhalten und bei den größeren Konzentrationen von Chlorwasserstoffsäure, wo eine Temperatursteigerung auch durch Kühlen nicht zu vermeiden war, ist das Ablesen der Volumina sowie das Untersuchen der einzelnen Phasen erst vorgenommen worden, wenn die Temperatur von 18° C wieder erreicht war.

Der Prozentgehalt bezieht sich auf das Metall in der ganzen ätherischen bezw. salzsauren Schicht. Die Volumenänderungen und Kontraktionen des Gesamtvolumens fanden also hierbei Berücksichtigung.

Volumenänderung und Gesamtkonzentration sind den Untersuchungen jedes Elements in besonderer Tabelle beigefügt.

Arsen:

Zu den Versuchen wurde wasserfreies Arsentrichlorid verwendet.

Drei Versuche mit molaren Lösungen in 37% — 25% — 12,5% Chlorwasserstoffsäure wurden ausgeführt, ferner ein Versuch mit einer $^1/_{10}$ molaren Lösung in einer 23% HCl. Versuche mit wässrigen Lösungen konnten nicht ausgeführt werden, weil bei Wasser als Lösungsmittel, infolge der Zersetzung des Chlorids, eine klare Lösung nicht zu bekommen war. Alle Versuche sind mit 100 ccm Salzsäure + 100 ccm Aether gemacht. Hierbei nahm die 37%ige HCl allen Aether auf, so daß ein Aethervolumen nicht mehr vorhanden war; der Versuch mit 37 % HCl wurde daher mit 50 ccm 37 % HCl und 150 Aether wiederholt.

Die Volumenänderungen und Gesamtkontraktionen sind aus beifolgender Tabelle klar ersichtlich:

Tabelle I. Alle Angaben in ccm

Konzentration der HCl in Prozenten	Volumen des Aethers	Volumen der HCl	Kontraktion des Gesamtvolumens
37	77	117	6 ccm
25	35	157	8 „
23	61	135	4 „
12,5	88	110	2 „

Die Bestimmungen des Arsens sind nach der Oxydationsmethode von Györy mit Kaliumbromat ausgeführt worden.

Durch Probeanalysen wurde vorher festgestellt, daß

1. die Anwesenheit von Aether auf die Resultate der Titration keinen Einfluß hatte, und
2. daß bei Anwesenheit von Aether Indigolösung als Indikator der Methylorange vorzuziehen ist, besonders da man bei stark ätherhaltigen Flüssigkeiten von einer Erwärmung besser absieht.

Der Umschlag erfolgte langsam; ein vorsichtiges Zulassen der Titerflüssigkeit mit größeren Pausen war angebracht. Tabelle II enthält die Resultate der einzelnen Versuche.

Tabelle II. $t = 18^{\circ}$ C.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	C_1	C_2	$\frac{C_2}{C_1}$
37	19,57	18,37	0,9387
25	52,50	24,00	0,4571
23	11,62	1,294	0,1113
12,5	50,25	30,93	0,6156

Am meisten As hat die 23% Chlorwasserstoffsäure von seiner $^1/_{10}$ m $AsCl_3$-Lösung abgegeben.

Von den drei molaren Lösungen nahm bei der 25% HCl das ätherische Volumen am meisten auf, dann folgt die 12,5% Säure, und den größten Teil Metall behielt die 37% Säure zurück, doch ist auch hier der As-Gehalt pro ccm noch etwas kleiner als im gleichen Volumen Aether.

Der Prozentgehalt im gesamten salzsauren und ätherischen Volumen fällt infolge der Volumveränderungen etwas anders aus.

Tabelle III.

Konzentration der HCl	Prozent As im Aethervolumen	Prozent As im salzsauren Volumen
37%	41,22	58,78
25%	32,28	67,72
23%	80,24	19,76
12,5%	56,46	43,54

Wir ersehen aus Tabelle III, daß der größte Prozentgehalt As des Aethervolumens auch bei dem Versuch mit $^1/_{10}$ m $AsCl_3$ in 23% HCl liegt. Dann folgen die 12.5 und 37% HCl, während der geringste As-Gehalt des Gesamtäthervolumens bei HCl von 25% liegt.

Antimon:

Bei Antimon wurde die Verteilung seiner Chloride $SbCl_3$ und $SbCl_5$ mit verschiedenen Konzentrationen von Chlorwasserstoffsäure untersucht. Bei den Versuchen mit 37% Säure sind, wie beim Arsen, und aus denselben Gründen wie dort, 50 ccm salzsaurer Lösung mit 150 ccm Aether geschüttelt worden. Alle übrigen Ver-

suche wurden mit 100 ccm Aether und 100 ccm saurer Lösung ausgeführt. Die Konzentration von Sb der 23% Säuren war $^1/_{10}$ molar, alle übrigen Lösungen waren molare.

Versuche mit wässrigen Antimonlösungen konnten nicht ausgeführt werden, da eine Zersetzung durch Wasser zu SbOCl eintrat und klare Lösungen daher nicht zu erhalten waren. Beim Antimonpentachlorid fand die Zersetzung schon bei 12,5% Chlorwasserstoffsäure statt, so daß Versuche mit diesem und geringerem Prozentgehalt an HCl keine Resultate im Rahmen dieser Arbeit ergaben.

Die Bestimmungen wurden doppelt ausgeführt: einmal durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Bestimmung als Sb_2S_3 und dann durch Titration mit Kaliumbromat nach der Methode von György. Hierzu mußte das fünfwertige Antimon durch Erhitzen mit schwefliger Säure zu dreiwertigem reduziert werden.

Als Vorversuche ausgeführt, ergaben:

1. Eine Destillation von Aether mit Zusatz von $SbCl_3$ und etwas 25% HCl, das mit dem Aether kein Sb überdestillierte, und
2. eine Destillation von Aether mit $SbCl_5$ und 25% Chlorwasserstoffsäure, daß nur ganz geringe Spuren Antimon in das Destillat übergingen.

Man kann also eine ätherische Antimonlösung vorsichtig erwärmen, ohne daß berücksichtigenswerte Mengen Antimon flüchtig werden.

Die Reduktion von $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ wurde durch die Anwesenheit von Aether, wie Versuche ergaben, nicht behindert.

Als Indikator bei der Titration war Indigolösung dem Methylorange vorzuziehen. (Wie bei Arsen.)

Der Versuch 100 ccm 25% HCl $SbCl_5$ molar + 100 Aether zeigte insofern eine Besonderheit, als hier beim Schütteln eine Aethersalzsäure-antimonverbindung gebildet wurde. Verbindungen wie $SbCl_5C_4H_{10}O$ sind ja selbst in krystallisiertem Zustande bekannt. Die bei dem Versuch entstehende Verbindung war eine ölige, dickflüssige Masse von gelblich-grüner Farbe. Durch Erwärmen wurde sie zerstört, desgleichen durch Verdunsten des Aethers bei längerem Stehen an der Luft. Sie verteilte sich zwar auch zwischen Aether und Salzsäure, doch ging sie zum größten Teile in das Aether-

volumen über und veranlaßte dadurch, daß dieses verhältnismäßig groß blieb und ferner, daß gleichzeitig vom Aether eine große Menge Antimon aufgenommen wurde.

Die Volumenänderungen sind aus beiden untenstehenden Tabellen ersichtlich.

Tabelle IV vereinigt die Aenderungen und Kontraktionen der Versuche mit $SbCl_3$,

Tabelle IV. $SbCl_3$. Alle Angaben in ccm

Konzentration der HCl in Prozenten	Volumen des Aethers	Volumen der HCl	Kontraktion des Gesamtvolumens
37	71	122	7 ccm
25	32	162	6 „
23	65	130	5 „
12,5	94	102	4 „

und Tabelle V die entsprechenden Ergebnisse bei Versuchen mit $SbCl_5$.

Tabelle V. $SbCl_5$. Alle Angaben in ccm

Konzentration der HCl in Prozenten	Volumen des Aethers	Volumen der HCl	Kontraktion des Gesamtvolumens
37	24	168	8 ccm
25	93	98	9 „
23	68	131	1 „
12,5	—	—	—

Die folgenden Tabellen geben die im Kubikcentimeter der entsprechenden Phasen enthaltenen Metallmengen in Milligramm an. Tabelle VI enthält die Resultate von den Versuchen mit $SbCl_3$. Aus derselben geht hervor, daß die Aufnahmefähigkeit des Aethers mit der Abnahme der Konzentration der Chlorwasserstoffsäure regelmäßig zunimmt, und daß auch eine Verringerung des Chloridgehalts nicht wesentlich auf die Verteilung einwirkt. Das Maximum der Aufnahme liegt unterhalb 12,5%, wie auch Mylius angibt, das Minimum bei 37%iger Chlorwasserstoffsäure.

Tabelle VI. $SbCl_3$. $t = 18°$ C.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	C_1	C_2	$\frac{C_2}{C_1}$
37	1,623	43,871	27,037
25	3,636	42,910	11,810
23	0,985	8,594	8,718
12,5	87,74	37,39	0,4262

Vergleichen wir damit die Resultate der Versuche mit Antimonpentachlorid in Tabelle VII, so ergibt sich:

Tabelle VII. $SbCl_5$. $t = 18°$ C.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	C_1	C_2	$\frac{C_2}{C_1}$
37	9,015	35,10	3,8980
25	126,60	7,213	0,0569
23	15,620	3,606	0,2308
12,5	—	—	—

1. Bei 37% HCl war die Aufnahme Sb durch Aether zwar auch gering, jedoch größer als beim dreiwertigen Antimon.

2. Das Maximum liegt bei der 25% Chlorwasserstoffsäure, doch ist dies wohl auf die oben erwähnte salzsaure Antimon-ätherverbindung zurückzuführen, die, wie wir sehen, beim Schütteln von Aether mit 25% Chlorwasserstoffsäure sich bildete. Eine Bestätigung der Annahme bildet die viel geringere Aufnahmefähigkeit des Aethers der 23% Chlorwasserstoffsäure gegenüber.

Die Prozente an Sb im ganzen ätherischen bezw. salzsauren Volumen sind in den Tabellen Nr. VIII und Nr. IX zusammengestellt.

Tabelle VIII. $SbCl_3$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	Prozent Sb im Aethervolumen	Prozent Sb im Salzsäurevolumen
37	2,10	97,90
25	1,64	98,36
23	7,76	92,24
12,5	68,39	31,60

Bei $SbCl_3$, Tabelle Nr. VIII, ist der Prozentgehalt in dem Aethervolumen bei der 37% Chlorwasserstoffsäure allerdings, infolge des viel größeren ätherischen Volumens (die Volumina sind für 37% HCl 71 ccm, für 25% HCl hingegen nur 32 ccm — Tabelle IV —), etwas größer als bei der 25% Chlorwasserstoffsäure, sonst zeigt aber auch diese Zusammenstellung, daß die Aufnahme von Antimon durch Aether mit sinkender Konzentration von HCl steigt.

Tabelle IX. $SbCl_5$.

Konzentration der HCl	Prozent Sb im Aethervolumen	Prozent Sb im salzsauren Volumen
37	3,53	96,47
25	94,31	5,69
23	69,24	30,76
12,5	—	—

Beim Antimonpentachlorid sehen wir die anormale Antimonaufnahme des 25% Chlorwasserstoffsäure-Aethervolumens, während sonst auch, wie bei $SbCl_3$, die Werte für 37 % und 12,5 % HCl zeigen, daß geringe HCl-Knzentration die Antimonaufnahme des Aethers begünstigt.

Zinn:

Es wurden beim Zinn zwei Versuchsreihen angestellt: je eine mit Zinnchlorür $SnCl_2$ und Zinnchlorid $SnCl_4$.

Beim Zinnchlorür wurde ein Versuch mit 50 ccm 37% Chlorwasserstoffsäure und 100 ccm Aether ausgeführt und je einer mit 100 ccm 25%iger, 23%iger und 12,5%iger Chlorwasserstoffsäure, sowie ein Versuch mit wässriger Lösung und Aether im Verhältnis 100 : 100 ccm. Die Lösungen des Salzes waren bei der 23% HCl $^1/_{20}$ molar, bei der wässrigen Lösung ½ molar und bei allen übrigen Lösungen molar.

Beim Zinnchlorid fiel der Versuch mit wässriger Lösung aus, weil eine Zersetzung eintrat. Die Versuche wurden in Bezug auf Volumina und den Prozentgehalt der Chlorwasserstoffsäure wie beim Zinnchlorür ausgeführt, nur daß bei der 37% HCl 150 ccm Aether mit

50 ccm HCl geschüttelt wurden. Die Lösungen waren alle ½ molar $SnCl_4$ bis auf die der 23% Chlorwasserstoffsäure, die wie bei $SnCl_2$ $^1/_{20}$ molar war.

Die Bestimmungen wurden teils gewichtsanalytisch ausgeführt, wobei das Zinn als SnO_2 zu bestimmen ist, nachdem es vorher als Stanno- respektive Stannisulfid gefällt worden ist, teils wurde der Metallgehalt durch Oxydation mit Jodlösung titrimetrisch bestimmt. Das vierwertige Zinn mußte zu diesem Zwecke durch Zusatz von metallischem Zink und durch Erwärmen unter Luftabschluß zu zweiwertigem reduziert werden.

Bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff fiel aus den beiden Schichten des Versuchs mit $^1/_{20}$ molarer $SnCl_2$-Lösung in 23% Chlorwasserstoffsäure das Zinn in der vierwertigen Form als SnS_2 aus.

In den Tabellen X und XI sind die Volumenänderungen und Kontraktionen nach dem Schütteln zusammengestellt. Tabelle X bezieht sich auf die Versuche mit Zinnchlorür,

Tabelle X. $SnCl_2$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	Volumen des Aethers	Volumen d. Chlorwasserstoffsäure	Gesamtkontraktion
37	22	120	8 ccm
25	43	151	6 „
23	62	134	4 „
12,5	101	96	3 „
wässrige Lösung	94	106	2 „

und Tabelle XI auf die Ergebnisse der Versuchsreihe $SnCl_4$.

Tabelle XI. $SnCl_4$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	Volumen des Aethers	Volumen d. Chlorwasserstoffsäure	Gesamtkontraktion
37	76	116	8 ccm
25	22	170	8 „
23	41	153	6 „
12,5	76	116	8 „

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß die Kontraktion des Gesamtvolumens mit abnehmender Konzentration an HCl bei den Versuchen mit Zinnchlorür auch abnimmt, während sie bei Zinnchlorid annähernd konstant bleibt. Bis auf den Versuch mit molarer $SnCl_2$-Lösung in 12,5 HCl ist das ätherische Volumen kleiner als das salzsaure.

Die beiden folgenden Tabellen zeigen die Metallgehalte der einzelnen Phasen in Milligramm pro ccm.

Tabelle XII. $SnCl_2$. $t = 18°$ C.

Konzentration der HCl in Prozenten	C_1	C_2	$\frac{C_2}{C_1}$
37	0,137	52,70	384,7
25	71,940	42,32	0,6022
23	0,725	2,698	3,7220
12,5	53,650	49,54	0,9232
wässrige Lösung	37,07	27,42	0,7398

In Tabelle Nr. XII sehen wir die Ergebnisse des Schüttelns der Zinnchlorürlösungen mit Aether. Die Werte zeigen im allgemeinen keine großen Differenzen bis auf die Verteilung zwischen der 37% Chlorwasserstoffsäure und dem Aether, die wohl infolge von Bildung einer in Aether schwer löslichen Verbindung so große Abweichung zeigt.

Tabelle XIII. $SnCl_4$. $t = 18°$ C.

Konzentration der HCl in Prozenten	C_1	C_2	$\frac{C_2}{C_1}$
37	0,836	22,04	26,36
25	2,389	35,84	15,00
23	3,003	3,375	1,124
12,5	22,770	33,04	1,4599

Beim Zinnchlorid ist die Aufnahmefähigkeit bei der 37% und 25% Chlorwasserstoffsäure für Aether gering, bei der 23% HCl dann scheinbar gleich erheblich größer, um dann wieder bei 12,5% HCl etwas abzunehmen.

Betrachten wir nun aber die Prozentgehalte an Zinn in dem ganzen ätherischen und salzsauren Volumen, so zeigt sich eine größere Gleichmäßigkeit der Verteilung.

Tabelle XIV. $SnCl_2$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	Prozent Sn im Aethervolumen	Prozent Sn im salzsauren Volumen
37	0,49	99,51
25	32,11	67,89
23	11,05	88,95
12,5	53,26	46,74
wässrige Lösung	53,98	46,02

Wir sehen dann, daß beim Zinnchlorür (Tab. XIV) von der 37% HCl zur 25% HCl die Aufnahmefähigkeit des Aethers für Zinn stark zunimmt, bei der 23% HCl etwa nur ⅓ mal so groß ist wie bei der 25% HCl, und etwas mehr als ⅕ des Prozentgehalts der 12,5% HCl ausmacht. Der Gehalt dieser letzten Konzentration ist dann fast gleich derjenigen der wässrigen Lösung, wobei beide wieder in Prozenten ausgedrückt sind.

Tabelle XV. $SnCl_4$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	Prozent Sn im Aethervolumen	Prozent Sn im salzsauren Volumen
37	2,40	97,60
25	0,85	99,15
23	19,25	80,57
12,5	41,94	58,16

Für Zinnchlorid finden wir nach Tab. XV das Minimum der Aufnahme des Aethers bei der 25% Säure, von wo aus diese dann zur 23% und darüber hinaus zur 12,5% Chlorwasserstoffsäure stark ansteigt, während dieses Steigen nach der 37% HCl gering ist.

Kupfer:

Bei der geringen Löslichkeit des Kupferchlorids in Aether war zu erwarten, daß nur wenig Kupfer aus dem salzsauren Volumen angestellt wurden, bestätigten diese Annahme.

Es fanden annähernd molare Lösungen von $CuCl_2 + 2$ aq in 100 ccm 37%iger und 25%iger Chlorwasserstoffsäure und in 100 ccm Wasser Anwendung, sowie eine Lösung von Kupferchlorid in 100 ccm 23% HCl, die in Bezug auf ihren Kupfergehalt $^1/_{10}$ molar war.

Die 37%ige Chlorwasserstoffsäurelösung wurde mit 140 ccm Aether geschüttelt, alle übrigen Lösungen mit 100 ccm Aether.

Die Volumenänderungen, die dabei eintraten, sind in Tabelle XVI zusammengestellt.

Tabelle XVI. $CuCl_2$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	Volumen des Aethers	Volumen der HCl	Kontraktion des Gesamtvolumens
37	25	200	15 ccm
25	44	150	6 „
23	68	128	4 „
wässrige Lösung	97	102	1 „

Man ersieht daraus, daß mit abnehmender Konzentration der Chlorwasserstoffsäure das ätherische Volumen größer wird, während die Kontraktion des Gesamtvolumens stetig abnimmt.

Die quantitativen Bestimmungen des Kupfers wurden bei kleinen Mengen kolorimetrisch ausgeführt; größere Quantitäten wurden mit Schwefelwasserstoff gefällt, durch Glühen im Wasserstoffstrom unter Zusatz von Schwefel in Cu_2S übergeführt und als solches gewogen.

Die Mengen Kupfer sind in Milligramm pro Kubikcentimeter der entsprechenden Phasen angegeben. Die Bestimmungen ergaben durchweg einen sehr geringen Kupfergehalt des Aethers bei allen Versuchen mit Chlorwasserstoffsäure (Tabelle XVII).

Tabelle XVII. $CuCl_2$. $t = 18°$ C.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	C_2	C_1	$\frac{C_2}{C_1}$	HCl in mmg im Aether
37	35,20	0,15	234,67	1,640
25	40,68	0,25	162,72	1,121
23	4,57	0,01	365,60	2,880
wässrige Lösung	61,44	Spuren	—	—

Aus der wässrigen Lösung hatte der Aether nur Spuren von Cu aufgenommen. Das relativ meiste Kupfer wurde in dem mit der 25% Säure geschüttelten Aether festgestellt. Im ganzen ätherischen Volumen waren hier 0,011 g, im Gegensatz zu 6,102 g im salzsauren Volumen allerdings eine sehr geringe Menge.

Bei den drei Versuchen mit Chlorwasserstoffsäure ist auch der HCl-Gehalt pro ccm der ätherischen Schicht festgestellt worden; er ist in Tabelle XVII mit aufgeführt. Die größte Menge Chlorwasserstoff wurde in dem Aethervolumen der 23% HCl gefunden, also bei dem Versuch, wo die geringste Menge Kupferchlorid vorhanden war.

Die Zusammenstellung der Prozentgehalte an Metall pro Kubikzentimeter der einzelnen Phasen (Tabelle XVIII)

Tabelle XVIII. $CuCl_2$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	Cu in Prozenten im Aethervolumen	Cu in Prozenten im HCl-Volumen
37	0,05	99,95
25	0,17	99,83
23	0,13	99,87
H_2O	0,00	100,00

gibt dieselbe Anordnung der einzelnen Versuche wie die Angaben in Tabelle XVII.

Chrom:

Die Untersuchungen des Chromchlorids $CrCl_3 + 6$ aq wurden bei den Versuchen mit 25% und 37% Chlorwasserstoffsäure mit an $CrCl_3$ gesättigten Lösungen ausgeführt; ferner sind mit einer $^1/_{20}$ molaren Chromlösung in 23% Chlorwasserstoffsäure mit einer ½ molaren wässrigen Lösung Untersuchungen angestellt worden. Bei den Versuchen mit 37% HCl wurden 140 ccm Aether mit 100 ccm der Salzlösung geschüttelt, sonst immer 100 ccm Aether mit der gleichen Menge salzsaurer bezw. wässriger Lösung. Was die Volumenänderungen nach dem Schütteln anbetrifft, so sehen wir (Tabelle XIX),

Tabelle XIX. $CrCl_3$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	Volumen des Aethers	Volumen der HCl	Kontraktion des Gesamtvolumens
37	32	195	13
25	71	125	4
23	92	106	2
wässrige Lösung	97	102	1

daß sie analog denen des Kupferchlorids sind. Auch hier werden mit geringer werdender Konzentration der Chlorwasserstoffsäure auch die Kontraktionen des Gesamtvolumens kleiner, ebenso wie das Volumen der salzsauren Schicht, während die ätherische Phase an Volumen zunimmt.

Das Chrom wurde als Chromihydroxyd gefällt und als Chromioxyd gewogen, in welche Form es durch Glühen übergeführt wurde.

Der Gehalt an Chrom war nur gering. Bei den Versuchen mit $^1/_{20}$ molarer Lösung in 23% Chlorwasserstoffsäure und mit ½ molarer wässriger Lösung waren nur Spuren Chrom in den Aether übergegangen. während das Maximum mit 17,09% Chrom in der ätherischen Schicht bei der 25% HCl lag (Tabelle XX). Bedeutend geringer stellte sich dann wieder der Gehalt an Chrom in der ätherischen Schicht des Versuchs mit der 37% HCl.

Tabelle XX. $CrCl_3$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	C_1	C_2	$\frac{C_2}{C_1}$	Chlorwasserstoff im Aether
37	0,017	4,084	240,30	3,523
25	0,119	3,896	32,74	1,123
23	Spuren	2,825	—	nicht bestimmt
wässrige Lösung	Spuren	25,47	—	„ „

Wie beim Cu wurde auch hier der Gehalt an Chlorwasserstoff im Aethervolumen der Versuche mit 37% und 25%HCl bestimmt. Bei der 25% Chlorwasserstoffsäure stimmt der Gehalt fast mit dem bei Cu gefundenen Wert überein, während die bei Versuch mit 37%

HCl gefundene Menge Chlorwasserstoff etwa doppelt so groß ist wie bei dem entsprechenden Versuch mit $CuCl_2$.

Die in Tabelle Nr. XXI angeführten Prozentgehalte in den

Tabelle XXI. $CrCl_3$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	Prozent Cr im Aether	Prozent Cr im HCl
37	0,06	99,94
25	17,09	82,91

gesamten ätherischen und salzsauren Volumen zeigen keine Be-

Nickel:

Beim Nickel gingen in allen Fällen aus den salzsauren Lösungen nur Spuren in den Aether, eine wässrige ½ molare Lösung gab gar keinen Nickel an den Aether ab. Da wegen geringer Löslichkeit des $NiCl_2 + 6$ aq in Chlorwasserstoffsäure molare Lösungen nicht hergestellt werden konnten, wurden die Versuche bei 37% und 25% HCl mit gesättigten Nickelchloridlösungen ausgeführt; die der 23% HCl war $^1/_{10}$ molar.

Die quantitative Bestimmung des Nickels wurde durch Fällung mit Dimethylglyoxim in alkoholischer Lösung als $C_4H_{14}O_4N_4Ni$ ausgeführt.

Die in Tabelle XXII angeführten Volumenänderungen nach dem Schütteln zeigen eine große Uebereinstimmung der Werte bei den Versuchen mit Nickellösungen in Salzsäure,

Tabelle XXII. $NiCl_2$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	Volumen des Aethers	Volumen der HCl	Kontraktion des Gesamtvolumens
37	55	140	5
25	55	140	5
23	55	141	4
wässrige Lösung	97	102	1

während die Werte des Versuchs mit wässriger Lösung eine Abweichung zeigen, aber genau mit den Zahlen der entsprechenden Versuche mit Kupferchlorid und Chromchlorid übereinstimmen.

Wismuth:

Beim Wismuth konnten nur Versuche mit molaren Lösungen von $BiCl_3$ in 37%, 25% und 23% Chlorwasserstoffsäure und mit einer $^1/_{10}$ molaren Lösung desselben Salzes in 23% Säure ausgeführt werden. Geschüttelt wurden beim Versuch mit 37% HCl 50 ccm der salzsauren Lösung mit 150 ccm Aether, sonst 100 ccm Aether mit 100 ccm Lösung. Eine wässrige Lösung konnte wegen Zersetzung des $BiCl_3$ durch Wasser nicht angewandt werden. Die Volumenänderungen, in Tabelle XXIII zusammengestellt, zeigen ab-

Tabelle XXIII. $BiCl_3$.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten	Volumen des Aethers	Volumen der HCl	Kontraktion des Gesamtvolumens
37	82	111	7
25	61	134	5
23	53	142	5
12,5	90	108	2

nehmende Gesamtkontraktion mit abnehmender Konzentration der Chlorwasserstoffsäure; sonst ist eine Regelmäßigkeit nicht erkennbar.

Das Wismuth wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach dem Trocknen im Toluolofen bei 110° auf gewogenem Filter als Bi_2S_3 bestimmt.

Bei allen Versuchen, mit Ausnahme des mit $^1/_{10}$ molarer $BiCl_3$-Lösung in 23% Chlorwasserstoffsäure ausgeführten, gingen nur quantitativ nicht mehr bestimmbare Mengen in den Aether.

Das Ergebnis des Versuchs mit $^1/_{10}$ molarer Lösung in 23% HCl sei hier angeführt:

Tabelle XXIV. $BiCl_3$.

Konzentration der HCl in Prozenten	C_1	C_2	$\frac{C_2}{C_1}$
23	0,634	14,47	22,31

In Prozentzahlen der Gesamtvolumina ausgedrückt, ergeben sich folgende Werte:

Tabelle XXV. $BiCl_3$.

Konzentration der HCl in Prozenten	Prozent Bi im Aether	Prozent Bi im salzsauren Volumen
23	1,69	98,31

Quecksilber:

Die Versuche mit gesättigten Quecksilberchloridlösungen in Chlorwasserstoffsäure von den Prozentgehalten 37% und 25% sowie eine zehnfach verdünnte Lösung in 23% HCl ergaben eine Bestätigung der Angaben von Mylius und Hüttner (I. Teil), daß aus salzsauren Lösungen mit größerem Gehalt an Chlorwasserstoff kein Quecksilber oder nur Spuren desselben in den Aether übergehen. Auch eine Verringerung der Konzentration an Quecksilberchlorid ergab dasselbe Resultat. Ein Versuch mit 100 ccm destilliertem Wasser, das mit $HgCl_2$ gesättigt war, gab folgendes Resultat:

Tabelle XXVI. $HgCl_2$.

Lösungsmittel	C_1	C_2	$\frac{C_2}{C_1}$
H_2O	42,46	17,75	0,418

Diese Verteilung 0,418 stimmt mit den Versuchen von Hansch und Sebald (Teil I dieser Arbeit, Tabelle III) überein.

In den Prozentgehalten der gesamten Volumina ergab sich ein geringer Unterschied mit den Angaben von Mylius und Fromm.

Tabelle XXVII. $HgCl_2$.

Lösungsmittel	Prozent Hg im Aether	Prozent Hg in wässriger Schicht
H_2O	66,35	33,65

Berücksichtigt man aber die Volumenänderungen nicht, so stimmen die Werte mit den von Mylius gefundenen überein.

Die Volumenänderungen aller angestellten Versuche seien hier noch in Tabelle XXVIII angeführt.

Tabelle XXVIII. $HgCl_2$.

Konzentration der HCl in Prozenten	Volumen des Aethers	Volumen der HCl	Kontraktion des Gesamtvolumens
37	62	132	6
25	14	178	8
23	51	148	6
wässrige Lösung	89	108	3

Eisen:

Als letztes der untersuchten Metalle sei das Eisen aufgeführt. Die bei diesem Element gemachten Versuche waren folgende: Es wurden hergestellt:

1. Eine Lösung von 100 ccm 37% Chlorwasserstoffsäure, die mit $Fe_2Cl_3 + 6$ aq gesättigt war.

2. Eine ebenfalls gesättigte Lösung desselben Chlorids in 100 ccm 25% Chlorwasserstoffsäure.

3. Eine $^1/_5$ molare Lösung von Eisenchlorid in 100 ccm 23% Chlorwasserstoffsäure, und

4. eine doppelt molare Lösung des Chlorids in 100 ccm Wasser.

Alle Lösungen wurden mit 100 ccm Aether geschüttelt.

Die Volumenänderungen und Kontraktionen der Gesamtvolumina gaben folgende, in Tabelle XXIX aufgeführten Resultate:

Tabelle XXIX. $FeCl_3$.

Lösungsmittel	Volumen des Aethers	Volumen der HCl	Kontraktion des Gesamtvolumens
37% HCl	127 ccm	69 ccm	4 ccm
25% „	101 „	96 „	3 „
23% „	60 „	136 „	4 „
Wasser	96 „	104 „	0 „

Die Kontraktionen der Gesamtvolumina waren bei der 37% und 25% Chlorwasserstoffsäure gleich, bei der 25% HCl etwas geringer und bei dem Versuch mit der wässrigen Eisenchloridlösung war eine

Kontraktion nicht wahrnehmbar. Die einzelnen Volumina bei dem letzten Versuch ähneln sehr denen der entsprechenden Untersuchungen mit Nickel und Chrom. Bei den höher konzentrierten Chlorwasserstoffsäuren finden wir das Aethervolumen größer als das salzsaure; bei den Versuchen mit 37% HCl ist es etwa doppelt so groß.

Die quantitative Bestimmung des Eisens wurde maßanalytisch durch Titration mitNatriumthiosulfatlösung ausgeführt.

Bei den Versuchen mit Lösungen des Eisenchlorids in Salzsäure wurde außerdem noch der Chlorwasserstoffgehalt in Milligramm pro ccm des ätherischen Volumens durch Titration festgestellt. Die Versuche ergaben, daß die Aufnahmefähigkeit des Aethers für Eisen bei der 23% Chlorwasserstoffsäure noch recht beträchtlich ist, obwohl sie hinter dem Maximum etwas zurücksteht. Mit steigender Konzentration der HCl wird dann die vom sauren Volumen abgegebene Menge Eisen geringer, bi sie bei 25% HCl etwa noch 50% beträgt. Von da ab bis zur 37% Säure ist dann wieder ein Steigen der Eisenaufnahme durch den Aether zu beobachten (Tabelle XXX).

Tabelle XXX. $FeCl_3$.

Lösungsmittel des Versuchs	C_1	C_2	$\frac{C_2}{C_1}$	HCl in mg pro ccm Aether
37% HCl	48,65	23,23	4,4764	157,90
25% „	42,09	43,18	1,0359	67,49
23% „	16,46	0,276	0,0167	1,777
wässrige Lösung	16,37	83,27	5,123	—

In der ätherischen Schicht des Versuchs mit wässriger Lösung des Chlorids wurden noch bemerkenswerte Mengen Eisen festgestellt.

Die Aufnahme von Chlorwasserstoff durch den Aether war bei den Versuchen mit 25% und 37% Säure erheblich größer als die Aufnahme an Eisen, auch übertraf sie die entsprechenden Werte, die bei Chrom und Kupfer gefunden wurden um ein Bedeutendes, wäh-

rend die Versuche mit 23% HCl bei Kupfer und Eisen sich fast decken, wenn man berücksichtigt, daß bei Kupfer ein $^1/_{10}$ molare und bei Eisen eine $^1/_5$ molare Lösung in Anwendung kam.

Auf die große Aufnahme von HCl durch Aether bei den Versuchen mit 25% und 37% Chlorwasserstoffsäure ist wohl zum Teil das ausnahmsweise große ätherische Volumen bei diesen Versuchen zurückzuführen.

Die Prozentgehalte der Gesamtvolumina an Eisen geben von

Tabelle XXXI. $FeCl_3$.

Lösungsmittel	Prozent Fe im Aethervolumen	Prozent Fe im HCl-Volumen
37% HCl	79,44	20,56
25% „	50,63	49,37
23% „	96,35	3,65
Wasser	15,20	84,72

den in Tabelle XXX aufgeführten Verteilungen einige Abweichungen. Es stellt sich die Eisenaufnahme des Aethers für die 37% HCl günstiger bei der Berücksichtigung der Volumina, während bei der 23% HCl in diesem Falle die Werte geringer werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die ersten systematischen Untersuchungen über die Verteilung stellten Berthelot und Jungfleisch[5]) an. Die Erkenntnis des Verteilungssatzes in seiner Allgemeinheit verdanken wir neben den grundlegenden Forschungen von Henry und den Erweiterungen durch die Untersuchungen Ostwalds, insbesondere den Forschungen von W. Nernst[6]). Er faßte seine allgemeinen Ergebnisse in drei Sätze zusammen:

1. Besitzt der gleiche Stoff in den beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekelgewicht, so ist der Teilungskoeffizient bei gegebener Temperatur konstant.

[5]) Ann. chim. phys. 26, 396.

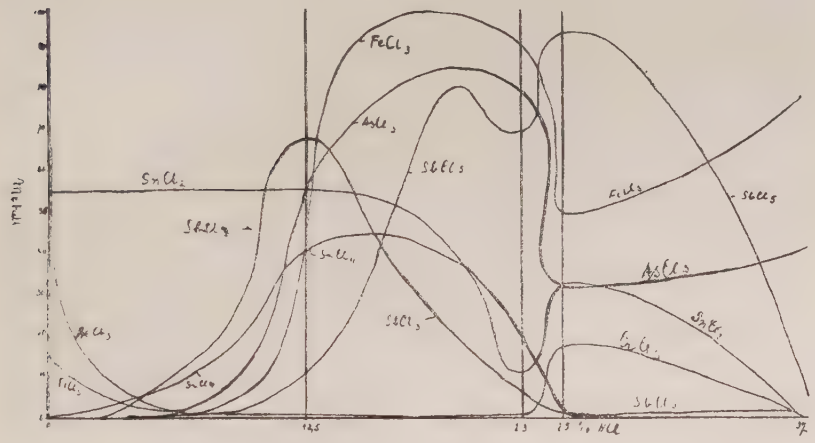
[6]) Zeitschrift für physikal. Chemie VI, 36; VIII, 110.

2. Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe verteilt sich jede einzelne Molekelgattung so, als ob die anderen nicht zugegen wären.

3. Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einheitlichem Molekularzustand, sondern ist er in Dissoziation begriffen, so gilt Satz 1 für jede bei der Dissoziation entstandene Molekelgattung.

Die Resultate, die Rothe und F. Mylius mit C. Hüttner in ihren bereits zitierten Arbeiten angeben, und die mehr analytisch-praktischer Natur sind, wurden im I. Teil eingehend behandelt.

Zur Betrachtung der Ergebnisse dieser Arbeit wurden die Resultate der Versuche mit in Aether leichter löslichen Metallchloriden in folgender Kurvenzeichnung zusammengestellt:



In ihr sind senkrecht die Prozente an Metall im ätherischen Volumen und wagerecht die Konzentrationen der Chlorwasserstoffsäure in Prozenten angegeben.

Bei den Werten zwischen 0 % und 12,5 % Chlorwasserstoffsäure wurden die Kurven nach den von Mylius und Hüttner angegebenen Werten gezeichnet, obwohl das nicht der eigentliche weitere Verlauf dieser Kurven ist, denn letztere Werte waren die Ergebnisse von Versuchen mit bedeutend geringerer Konzentration an Chlorid, als sie bei den Versuchen dieser Arbeit angewandt wurden. Die

Konzentration des zur Verteilung kommenden Chlorids zeigte sich aber im Laufe dieser Arbeit als wesentlicher Faktor.

Wir ersehen aus den Löslichkeitskurven, daß der Aether die größte Aufnahmefähigkeit für Eisen besitzt, welches bis zu 99% in das ätherische Volumen übergeht.

Arsen wird aus verdünnteren Chlorwasserstoffsäuren reichlicher, aus konzentrierteren weniger als Eisen aufgenommen, doch ähnelt im ganzen Verlauf die Kurve des Arsentrichlorid sehr der des Eisenchlorids; bei beiden ist ein Ansteigen von der 25% HCl zur konzentrierten Säure bemerkbar. Das letztere gilt auch noch von der Kurve für $SbCl_3$, wenn diese auch nur ein geringes Steigen zeigt. Die Kurven von $SbCl_5$, $SnCl_2$ und $CrCl_3$ zeigen einen typischen Abfall bei der 23% Chlorwasserstoffsäure, und auch das Verlaufen zwischen 25% und 37% HCl ist bei allen ähnlich, doch ist für $SbCl_5$ die Abgabe von Antimon an den Aether bei 25% Chlorwasserstoff, wo das Maximum derselben liegt, viel größer als bei Zinnchlorür und Chromchlorid.

Alle Kurven zeigen einen starken Abfall von etwa 15% HCl nach 0% der Säure, nur Eisen, Zinnchlorür und vor allem Quecksilber machen eine Ausnahme.

Quecksilber ging aus wässriger Lösung zum größeren Teil in den Aether über, Eisen bis 15% und Zinnchlorür etwa zur Hälfte.

Die Maxima der Aetheraufnahme für Zinntetrachlorid und Antimonchlorid wurden an den gleichen Stellen gefunden wie von Mylius und Hüttner, doch gab die Untersuchung ein höheres Maximum der Aetheraufnahme, infolge größerer Konzentration.

Die Einwirkung des Druckes auf die Verteilung ist bei der Versuchsanordnung, wie sie dieser Arbeit zugrunde liegt, wo ein fester Körper in zwei Flüssigkeiten zur Verteilung kommt, so gering, daß er kaum meßbar sein dürfte.

Die Abhängigkeit von der Temperatur ist ebenfalls gering, weil sich die Lööslichkeit, von der ja die Verteilung abhängt, meist mit der Temperatur in gleichem Maße für beide, bei der Verteilung in Betracht kommenden Schichten ändert. Bei den Versuchen dieser Arbeit wurde auch durch Kühlen der Schüttelgefäße während des Schüttelns nach Möglichkeit dafür gesorgt, daß eine Temperatur-

war, wie meist bei den Versuchen mit höheren Konzentrationen an Chlorwasserstoff, dieselbe doch möglichst beschränkt wurde. Auch wurde mit allen Untersuchungen und Volumenablesungen erst, nachdem die Anfangstemperatur wieder erreicht war, begonnen. Einen wesentlichen Faktor bei der Verteilung bildet die Mischbarkeit der Lösungsmittel miteinander, welche besonders bei höheren Konzentrationen schwankt, und daher auch Schwankungen der Verteilung im Gefolge hat. Zufolge der schwach basischen Eigenschaften des Aethers verbindet er sich mit dem gleichen Volumen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure unter Wärmeentwicklung zu einer homogenen Mischung. Hierauf beruhen die großen Volumenänderungen beim Schütteln des Aethers mit höherprozentigen Chlorwasserstoffsäuren, wenn auch die Mischung von Aether und Salzsäure bei Gegenwart eines Chlorids nicht so vollständig ist.

Bei Versuchen mit 100 ccm 37% HCl, die ein Chlorid in Lösung enthielt, und 100 ccm Aether ging in den meisten Fällen das ganze ätherische Volumen in die Chlorwasserstoffsäure über. Es mußten daher bei diesen Versuchen immer größere Volumina Aether mit geringeren von Chlorwasserstoff geschüttelt werden; in den meisten Fällen wurde ein Verhältnis von Aether zu HCl wie 3 : 1 angewandt.

Meist war das salzsaure Volumen nach dem Schütteln größer als das ätherische; nur in drei Fällen, bei den Versuchen mit 15% und 37% Chlorwasserstoffsäure und Eisenchlorid und bei dem Versuch mit molarer Zinnchlorürlösung in 12,5% Salzsäure, war das Umgekehrte zu beobachten. Diese Besonderheiten finden eine Erklärung in der Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Chlorid, welche auch großen Einfluß auf die Verteilung hat. Rothe z. B. erklärt in der schon erwähnten Arbeit die große Aufnahmefähigkeit des Aethers für Eisen bei bestimmten Konzentrationen von Chlorwasserstoffsäure damit, daß in den Aether das Eisen in der Form „$HFeCl_4$“ übergeht.

Solche Anlagerungen können nun verschiedene Wirkung haben; je nachdem die neue Verbindung leichter oder schwerer in Aether löslich ist als das Chlorid, wird sie die Verteilung zu Gunsten und Ungunsten des Aethers verschieben.

Außer beim Eisen waren auch beim Zinn und Arsen solche

Anlagerungen bemerkbar. Immer aber waren Teile des entsprechenden Chlorids von Anlagerungen frei geblieben und hatten sich selbständig auf beide Schichten verteilt. Die oben genannten Elemente zeigen also alle das Bestreben, komplexe Molekeln mit Chlorwasserstoff zu bilden, die zum Teil leichter als das Chlorid, so beim Antimonpentachlorid und beim Zinn, in Aether löslich sind als das reine Chlorid.

„Die Löslichkeit der wasserfreien Metallchloride in Aether ist in einigen Fällen nachweislich auf die chemische Vereinigung beider Stoffe zurückzuführen. So kennt man z. B. die Verbindungen $FeCl_4C_4H_{10}O$, $SnCl_4\ 2(C_4H_{10}O)$ und $SbCl_5C_4H_{10}O$ in krystallisiertem Zustande." (Mylius und Hüttner.)

Solche Verbindungen wurden besonders beim Antimonpentachlorid beobachtet (siehe Teil II, S. 15), wo bei den Versuchen mit 25% HCl die neu entstandene Verbindung zum größten Teil im ätherischen Volumen gefunden wurde. Die Kurve für Antimonpentachlorid zeigt an dieser Stelle ihren höchsten Punkt.

Von größerem Einfluß auf die Resultate ist meist die Konzentration, in der das Chlorid im auszuschüttelnden Volumen vorhanden ist. Beim Antimonpentachlorid und Zinnchlorid wie auch beim Chromchlorid ist das schon erwähnte Abfallen der Kurve bei den Versuchen mit 23% Chlorwasserstoffsäure darauf zurückzuführen, daß hier mit Konzentrationen gearbeitet wurde, die nur $^1/_{10}$ so groß waren, wie die bei den anderen Versuchen angewandten. Das Gleiche gilt auch für Arsentrichlorid und Zinntetrachlorid sowie Antimontrichlorid. Bei den Versuchen dieser Salze mit größerer Konzentration des entsprechenden Chlorids in der zu schüttelnden Lösung wurden größere Werte gefunden, als die Versuche von Mylius und Hüttner mit geringeren Konzentrationen ergeben hatten.

Beim Eisen weist schon Rothe in seiner Teil I, S. 1 zitierter Arbeit darauf hin, daß bei Anwendung von wässrigen, freien Chlorwasserstoff nicht enthaltenden, Lösungen das Eisen vom Aether nur aus konzentrierteren Lösungen ausgezogen wird. Eine Bestätigung dieser Angaben zeigte der Versuch mit wässriger doppeltmolarer Eisenchloridlösung, bei welchem das Eisen bis 15,28% in den Aether übergegangen war, während Mylius und Hüttner als Resultat ihres,

mit einer etwa um das Zehnfache schwächeren Lösung ausgeführten Versuches, nur kaum merkliche Mengen Fe im Aether angeben.

Vom Wismuthchlorid waren nennenswerte Mengen Metall nur aus einer $^1/_{10}$ molaren Lösung des Chlorids übergegangen, während in allen anderen Fällen nur Spuren von Wismuth im Aether festgestellt werden konnten.

Das Ausschütteln mit Aether ist für die Trennung des Eisens von schwerlöslichen Metallen wie Cu, Ni usw., wie schon Rothe gezeigt hat, gut anwendbar, da bei mehrmaligem Schütteln die Trennung praktisch vollständig ist.

Für die übrigen hier untersuchten Metalle ergab kein Versuch Resultate, die das Ausschütteln als Trennungsmittel geeignet erscheinen lassen.

Uebersicht.

1. Silberchlorid und Bleichlorid werden vom Aether weder aus wässriger noch aus salzsaurer Lösung aufgenommen.
2. Für die Chloride von Nickel und Kupfer ist die Aufnahmefähigkeit des Aethers gering.
3. Quecksilberchlorid ging aus wässriger Lösung bis 66,35%, aus salzsauren Lösungen nur spurenweise in den Aether über.
4. An Wismuthchlorid enthielt bei dem Versuche mit $^1/_{10}$ molarer $BiCl_3$-Lösung in 23% Chlorwasserstoffsäure das ätherische Volumen 1,06% Bi; im Aethervolumen aller übrigen Versuche fanden sich nur unbestimmbare Mengen Wismuth vor.
5. Chromchlorid wurde aus einer Lösung in 25% HCl bis zu 17,09% aufgenommen; bei allen übrigen Versuchen konnten nur Spuren von Chrom im Aether festgestellt werden.
6. Die Chloride von Antimon, Arsen, Zinn und Eisen wurden aus wässrigen Lösungen in geringem Maße, aus salzsauren Lösungen dagegen reichlich aufgenommen. Maxima der Aufnahme durch den Aether wurden gefunden für
   1. $AsCl_3$ bei 23% Chlorwasserstoffsäure,
   2. $SbCl_5$ „ 25% „
   3. $SnCl_2$ „ 12,5% „
   4. $SnCl_4$ „ 16% „
7. Von $SbCl_2$ war aus wässriger Lösung und aus einer Lösung in 12,5% HCl gleich viel Metall in den Aether übergegangen. Oberhalb der Konzentration von 12,5% für Chlorwasserstoffsäure sank die Aetherlöslichkeit mit wachsender Konzentration der Säure.
8. Für die Verteilungskurve des Eisens wurde neben dem von Rothe für eine Konzentration von etwa 21% HCl festgestellten Höhepunkt ein zweiter Punkt hoher Aetherlöslichkeit bei der 37% HCl festgestellt; bei dieser Konzentration ging das Eisen bis zu 79,4% in den Aether über.

Lebenslauf.

Ich, Gerhard, Emanuel W a l t h e r Zehlke wurde am 30. September 1888 als Sohn des Königl. Divisionspfarrers Dr. phil. Waldemar Zehlke in Saarlouis, Rheinprovinz, geboren und in evangel. Konfession erzogen.

Von Ostern 1900 ab besuchte ich 9 Jahre das herzogliche Karlsgymnasium zu Bernburg in Anhalt, und bestand daselbst Ostern 1909 die Reifeprüfung. Darauf diente ich ein Jahr im Inf.-Regt. Fürst Leopold von Anhalt-Dessau, 1. Magdeb. Nr. 26.

Von April 1910 ab studierte ich zwei Semester auf der Universität München, sowie ein Semester auf der Universität Leipzig. Seit dem 3. November 1911 bin ich an der Universität Berlin immatrikuliert.

Ich besuchte Vorlesungen und Uebungen der Chemie, Physik, Botanik, Zoologie, Geologie, Mineralogie und Philosophie, und hatte die Ehre, an den genannten Hochschulen Vorlesungen der Herren Professoren Beyer, Röntgen, Göbel, Cornelius, Döflein, Beckmann, Pfeffer, Rinne, Stumpf, Schultze, Liebisch und Simmel zu hören.

Die praktischen Arbeiten für die Dissertation wurden im chem. Laboratorium der Königl. Bergakademie unter Anleitung der Herren Professoren Stavenhagen und Wölbling im Studienjahr 1912/13 ausgeführt. Vor einer Kommission desselben Laboratoriums bestand ich am 9. Juli 1912 das chemische Verbandsexamen.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 14. Mai 1914.